

Rec'd PTO 14 DEC 2004

10/517953
PCT/JP2004/005908

26.5.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月23日
Date of Application:

出願番号 特願2003-117995
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-117995]

REC'D 15 JUL 2004

WIPO

PCT

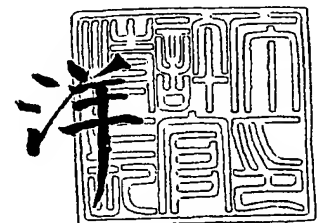
出願人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s): オリエン特化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3056686

【書類名】 特許願

【整理番号】 K379P

【提出日】 平成15年 4月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09C 1/56

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 百瀬 雅之

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 金谷 美春

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社内

【氏名】 伊東 草子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社内

【氏名】 柳生 龍哉

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代表者】 草間 三郎

【特許出願人】

【識別番号】 000103895

【氏名又は名称】 オリエント化学工業株式会社

【代表者】 高橋 昭博

【代理人】

【識別番号】 100088306

【弁理士】

【氏名又は名称】 小宮 良雄

【代理人】

【識別番号】 100126343

【弁理士】

【氏名又は名称】 大西 浩之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0202858

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 改質カーボンブラック分散液及びそれを含有する水性インキ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンブラック原末を酸化処理して得た改質カーボンブラックが分散している液において、該改質カーボンブラックは表面に、カルボキシル基と、その0.8～1.1倍のモル比であって該改質カーボンブラックの重量当たりのモル数で $500\mu\text{mol/g}$ 以上のラクトン基とを、有していることを特徴とする改質カーボンブラックの分散液。

【請求項2】 前記カルボキシル基は、前記改質カーボンブラックの重量当たりのモル数で $700\mu\text{mol/g}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の改質カーボンブラックの分散液。

【請求項3】 前記改質カーボンブラックの平均粒子径は、150～250nmであることを特徴とする請求項2に記載の改質カーボンブラックの分散液。

【請求項4】 前記カーボンブラック原末は、予めカルボキシル基と、0.65～1.1倍のモル比であって、カーボンブラック原末の重量当たりのモル数で、 $20\mu\text{mol/g}$ 以上のラクトン基とを、その表面に有していることを特徴とする請求項1～3に記載の改質カーボンブラックの分散液。

【請求項5】 前記カーボンブラック原末は、一次粒子径が11～18nm、BET比表面積が少なくとも $180\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が少なくとも $180\text{mL}/100\text{g}$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の改質カーボンブラックの分散液。

【請求項6】 前記カーボンブラック原末を、次亜ハロゲン酸または／及び次亜ハロゲン酸塩で前記酸化処理したことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の改質カーボンブラックの分散液。

【請求項7】 前記カーボンブラック原末を、その表面積あたり $0.6 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-4} \text{mol/m}^2$ の塩素量の次亜ハロゲン酸または／及び次亜ハロゲン酸塩で前記酸化処理したことを特徴とする請求項6に記載の改

質カーボンブラックの分散液。

【請求項 8】 70℃で5週間経過時に、前記改質カーボンブラックの平均粒子径変化率が15%以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の改質カーボンブラックの分散液。

【請求項 9】 70℃で5週間経過時に、粘度変化率が10%以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の改質カーボンブラックの分散液。

【請求項 10】 前記酸化処理して、得られた液を脱塩することにより、それに含有された前記改質カーボンブラックは、その電導度が0.7 mS/cm以下になっていることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の改質カーボンブラックの分散液。

【請求項 11】 請求項1～10のいずれかに記載の改質カーボンブラックの分散液を含有することを特徴とする水性インキ。

【請求項 12】 前記改質カーボンブラックの沈降率が30%以下を示すことを特徴とする請求項11に記載の水性インキ。

【請求項 13】 記録媒体へのインキの塗布量が1 mg/cm²であるときの浸透時間が、1秒未満である浸透性を有することを特徴とする請求項11または12に記載の水性インキ。

【請求項 14】 20℃における表面張力が45 mN/m以下であることを特徴とする請求項11～13に記載の水性インキ。

【請求項 15】 グリコールブチルエーテル系の水溶性有機溶剤を含んでいることを特徴とする請求項11～14のいずれかに記載の水性インキ。

【請求項 16】 ノニオン性界面活性剤を含んでいることを特徴とする請求項11～15のいずれかに記載の水性インキ。

【請求項 17】 前記ノニオン性界面活性剤がアセチレングリコール系界面活性剤であることを特徴とする請求項16に記載の水性インキ。

【請求項 18】 請求項11～17のいずれかに記載の水性インキを付着させて記録媒体に記録を行うことを特徴とする記録方法。

【請求項 19】 前記水性インキの液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付

着させて印刷を行うインクジェット記録方法であることを特徴とする請求項 18 に記載の記録方法。

【請求項 20】 請求項 18 または 19 に記載の記録方法によって記録された記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、記録液や筆記具等に用いられるもので、改質カーボンブラックを分散させた分散液、及びそれを含有する水性インキに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

インクジェットプリンタで黒色を印刷する水性インキの着色剤として、カーボンブラックが汎用されている。

【0003】

一般にカーボンブラックの原末は、略球状一次粒子が集合した一次凝集体であるアグリゲート同士が、ファンデルワールス力や単なる集合、付着、絡み合い等により形成されたアグロメレートと呼ばれる二次凝集塊となったものである。このようなカーボンブラック原末は、未処理のままでは水へ分散することなく直ちに沈降してしまう。

【0004】

カーボンブラック原末と、それを水に分散させる分散剤とが含まれている水性インキは、粘度が高いため、印刷し難いものである。そこで、分散剤を用いなくても、原末が水に分散し易くなるように、原末の表面を酸化してカルボキシル基のような親水性官能基を導入した改質カーボンブラックが用いられる。

【0005】

このような改質カーボンブラックとして、本出願人らは、特許文献 1 において、その比表面積と、DBP 吸油量（カーボンブラック 100 g が吸油するジブチルフタレートの量：本明細書内では DBP 吸油量と記載する）とが特定されたものを開示している。

【0006】

【特許文献1】

特開2000-319573号公報

【0007】

この改質カーボンブラックを含む水性インキは、粘度が低いうえ、印字濃度値が高いので、深みのある黒で濃い印刷をすることができる。水性インキは、インクジェット用記録インキとして用いるのに際し、実用上十分な経時安定性を有する必要がある。従来の水性インキは、長期間経過後、粘度が増加したり、カーボンブラック粒子がさらに凝集して沈降し易くなったりして、保存安定性が必ずしも充分ではないものがあった。より一層、沈降率が低くて目詰まりし難い水性インキが、望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、インクジェットプリンタ印刷に使用され、沈降率が低くて目詰まりし難く、粘度やカーボンブラックの粒径が増大せず、長期間安定して保存でき、かつ深みのある黒で印字濃度の高い印刷をする水性インキ、及びそれを調製するために用いられる改質カーボンブラックの分散液を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するためになされた本発明の改質カーボンブラックの分散液は、カーボンブラック原末に適度な程度の酸化処理して得た改質カーボンブラックが、分散したものである。改質カーボンブラックは、この酸化処理により、原末の表面にさらにラクトン基やカルボキシル基が導入されたものである。改質カーボンブラックは表面に、カルボキシル基と、その0.8～1.1倍、好ましくは0.85～1.05倍、更に好ましくは0.9～1.0倍のモル比であって該改質カーボンブラックの重量当たりのモル数で500 $\mu\text{mol/g}$ 以上、好ましくは600 $\mu\text{mol/g}$ 以上、更に好ましくは700～900 $\mu\text{mol/g}$ のラクトン基とを、有している。

【0010】

改質カーボンブラックの表面のカルボキシル基は、同じくモル数で $700 \mu\text{mol/g}$ 以上、好ましくは $700 \sim 900 \mu\text{mol/g}$ であつてもよい。

【0011】

親水性官能基であるカルボキシル基やラクトン基を前記範囲で有している改質カーボンブラックは、分子同士間に大きな静電的な斥力が働いており、ラクトン基が比較的多いことと相俟って、凝集し難いものとなっている。さらに、改質カーボンブラックは、親水性官能基を有するため水との相互作用が強く、カルボキシル基やラクトン基が適度な比でカーボンブラック表面に存するため、水に分散させ易く、沈降し難くて安定なものとなっている。

【0012】

そのため、改質カーボンブラックは、分散剤がなくても、水に分散及び／または溶解させることができる。改質カーボンブラックに、水を添加したりその後濃縮したりして、所望の改質カーボンブラック濃度の分散液を調製することができる。分散液には、必要に応じて、適切な任意の水溶性有機溶剤や防腐剤のような添加物が、加えられていてもよい。

【0013】

改質カーボンブラックの分散液は、温度変化による安定性に優れている。70℃で5週間経過時でも、平均粒子径変化率が15%以下であることが好ましく、10%以下であると一層好ましい。上記変化率は平均粒径が増大する変化が著しい場合、特に問題である。

【0014】

また、改質カーボンブラックの分散液は、粘度変化が起こらず、安定性に優れている。70℃で5週間経過時でも、粘度変化率が10%以下であることが好ましい。上記変化率は粘度が増大する変化が著しい場合、特に問題である。

【0015】

カーボンブラック原末は、公知のカーボンブラックの製造方法で製造されたものであり、ファーネス法で得られたカーボンブラック、チャンネル法で得られたカーボンブラック等であつてもよい。ファーネス法は、約2000℃迄の高温に

耐え得るレンガで内張りされた特殊な燃焼炉に燃料（ガスや油）と空気とを導入し、完全燃焼させ1400℃以上の高温雰囲気を形成した上で液状の原料油を連続的に噴霧し熱分解させ、炉内後段で生成したカーボンブラックを含む高温ガスに水を噴霧し反応を停止させた後、バグフィルターでカーボンブラックと排ガスとに分離するという原末の製造方法である。このような製造方法に従い、カーボンブラック原末の表面にも、少量のラクトン基やカルボキシル基が導入される。この現象は製造方法とともに、カーボンブラックのストラクチャーの形状や表面構造に深く関わり、またこれがカーボンブラック原末の酸化して得られる改質カーボンブラックに対し重要な因子となることが分かった。

【0016】

前記改質カーボンブラックは、予めカルボキシル基と、0.65～1.1倍のモル比であって、カーボンブラック原末の重量当たりのモル数で、 $20\mu\text{mol/g}$ 以上のラクトン基とを、その表面に有しているカーボンブラック原末を、酸化処理したものであることが好ましい。

【0017】

また、改質カーボンブラックは、一次粒子径（一次粒子径の平均値）が11～18nm、BET比表面積が少なくとも $180\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $180\sim 260\text{m}^2/\text{g}$ であり、DBP吸油量が少なくとも $180\text{mL}/100\text{g}$ 、好ましくは $180\sim 300\text{mL}/100\text{g}$ 、一層好ましくは $190\sim 250\text{mL}/100\text{g}$ のカーボンブラック原末を、酸化処理したものであってもよい。

【0018】

このような一次粒子径の原末から得られた改質カーボンブラックは、その平均粒子径が150～250nmであつても、それを含む水性インキの沈降率を30%以下と低くさせ、この水性インキを噴出するインクジェットプリンタのノズルの目詰まり、沈降、及び変質を惹き起し難く、実用的な数年間の長期保存安定性を発現させる。

【0019】

改質カーボンブラックは分散安定性が良好なため、発明のカーボンブラック分散液、並びに、水性インキにおいても、沈降率が低い。この率は改質カーボンブ

ラック濃度 5 重量%に調製した液を遠心分離し、遠心分離処理前と処理後の液を希釈し、500 nm波長で吸光濃度を測定して、その変化率で表す。

【0020】

具体的には、下記のように測定する。

改質カーボンブラック濃度 5 重量%、グリセリン 10 重量%、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 10 重量%に調製した液 30 g を沈降管に封入し、11000 G の重力加速度で 10 分間遠心分離処理を行う。その上澄み液 4 g を精秤し、1 L メスフラスコで希釈する。この希釈液を 5 mL ホールピペットに量り取り、100 mL メスフラスコで希釈する。この液の 500 nm 波長における吸光度 W1 を測定する。同様に遠心処理前の調製液を希釈したときの吸光度 W0 を測定し、

【数1】

$$\text{沈降率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{吸光度値}W1}{\text{吸光度値}W0} \right) \times 100$$

の計算式により沈降率を算出する。

【0021】

改質カーボンブラックは、前記のようにして得られた沈降率が、30%以下、好ましくは 25%以下のものであるとよい。

【0022】

このことにより、このような沈降率の改質カーボンブラックを含有するカーボンブラック分散液、及びこの分散液を用いて調製された水性インキは、たとえ改質カーボンブラックの平均粒子径が前記範囲のように比較的大きくても、数年間の長期保存後も沈降せず、変質しにくく安定である。またこの水性インキをインクジェットプリンタに使用した場合、インクジェットプリンタのインキ噴出ノズルの目詰まりを惹き起さず、スムーズに印字できる。さらにこの分散液やインキは、OD 値が高いので、深みのある黒で濃い印刷等ができる。一方、前記範囲を超える沈降率を示すカーボンブラックを用いたインキは、目詰まりや長期保存による沈降を起こしてしまうおそれがある。

【0023】

カーボンブラック原末の酸化処理の方法は、例えば、空気接触による酸化法；窒素酸化物、オゾンとの反応による気相酸化法；硝酸、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、亜塩素酸、過塩素酸、次亜ハロゲン酸塩、過酸化水素、臭素水溶液、オゾン水溶液等の酸化剤を用いる液相酸化法等であってもよい。プラズマ処理等により表面を改質してもよい。

【0024】

特に好ましい酸化処理の方法は、次亜ハロゲン酸やその塩を用いてカーボンブラック原末を湿式酸化する方法である。次亜ハロゲン酸塩は、具体例には次亜塩素酸ナトリウムや次亜塩素酸カリウムが挙げられ、反応性の点から次亜塩素酸ナトリウムがより一層好ましい。

【0025】

カーボンブラック分散液の製造方法は例えば、ファーネス法により調製されたカーボンブラック原末を水に懸濁させた液に、次亜ハロゲン酸または／及び次亜ハロゲン酸塩の水溶液を加え、酸化処理を行い改質カーボンブラックを得て、直径0.6～3mmのミル媒体とともに分散機で攪拌し、100～500メッシュの金網で濾別し、濾液を限外濾過膜により脱塩する工程を少なくとも有し、これにより分散液を得るというものである。

【0026】

次亜ハロゲン酸やその塩好ましくは次亜塩素酸ナトリウムの水溶液を酸化剤として用い酸化処理することにより、カーボンブラック原末の表面は酸化されて、ラクトン基、カルボキシル基等が導入される。次亜ハロゲン酸やその塩の使用量は、カーボンブラック原末のBET比表面積の大きさに応じ、適宜調整される。カーボンブラック原末を、その表面積あたり $0.6 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$ 、好ましくは $0.6 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$ の塩素量の次亜ハロゲン酸または／及び次亜ハロゲン酸塩で酸化処理することによって安定性の良い改質カーボンブラックとなる。

【0027】

BET比表面積が小さくなるほど次亜ハロゲン酸やその塩である次亜ハロゲン

酸類の量を少なくし、BET比表面積が大きくなるほど次亜ハロゲン酸類の量を多くするように、調整することが好ましい。BET比表面積が小さくなるほど次亜ハロゲン酸類と反応する活性点が少なくなり、比表面積が大きくなるほど次亜ハロゲン酸類と反応する活性点が多くなるからである。活性点と反応する量以上の次亜ハロゲン酸を加えても反応に支障はないが、無駄な次亜ハロゲン酸を使用することになり、余計な脱塩操作が必要になる。活性点と反応する量以下の次亜ハロゲン酸量で反応を行なうと目標とするラクトン基量、カルボキシル基量に到達せず、沈降率が高くなる結果、長期保存安定性が低下してしまう。

【0028】

カーボンブラック原末を水に懸濁させる際、酸化処理を適度に行うために、カーボンブラックを十分に水に混合して馴染ませることが重要である。負荷の高い分散機や高速攪拌機等を用いて分散させてもよい。予めカーボンブラックに水溶性溶剤を浸透させてもよい。また水-水溶性溶剤の混合系で分散処理をしてもよい。

【0029】

カーボンブラックの酸化処理・分散または粉碎する工程において、分散機または粉碎機としてボールミル、アトライター、フーロジェットミキサー、インペラーミル、コロイダルミル、サンドミル（例えば、「スーパーミル」、「アジテーターミル」、「ダイノーミル」、「ビーズミル」の商品名の市販品）等を用いてもよい。その際、ミル媒体は、必ずしも用いなくてもよいが、用いた方が好ましい。ミル媒体は、直径0.6～3mmのものが好ましく、具体的には、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、磁性ビーズ、ステンレス製ビーズ等が挙げられる。この酸化しつつ分散する工程での条件は、10～70℃で3～10時間、回転数＝500rpm以上であることが好ましい。酸化反応は、一般に反応温度が高いほど進行し易いが、温度が高過ぎると次亜ハロゲン酸塩が分解してしまうので、40～60℃で行なうのが好ましい。

【0030】

金網での濾過は、粗大粒子やミル媒体を取り除くために行なわれる。得られた濾液をpH調整してもよい。得られた濾液中の過剰な酸や副生した水溶性酸性基

を塩基性物質で中和してもよい。このような塩基性物質としては、アルカリ金属の水酸化物例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウム等；アンモニアやアンモニア水；アミン化合物が、挙げられる。アミン化合物は、例えば水溶性の揮発アミン、アルカノールアミン等が挙げられる。具体的には、炭素数1～3のアルキル基で置換された揮発性アミン（例えばメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン）；炭素数1～3のアルカノール基で置換されたアルカノールアミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン）；炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルカノール基で置換されたアルキルアルカノールアミンが挙げられる。

【0031】

上記で得られた液の脱塩は、液の電導度が最大1.5 mS/cmとなるまで、例えば限外濾過膜により行なわれる。この範囲外で脱塩を止めると、NaCl等の不純物がインキ中に多量に含まれることになってしまう結果、インキの保存安定性を悪くしてしまう。またより安定なインキを調整するため、前記脱塩の方法は、各種の脱塩方法を組合せたものであってもよい。上記の方法で脱塩された顔料分散液を得ることができる。

【0032】

このような脱塩された分散液により得られた改質カーボンプラックは、その電導度が0.7 mS/cm以下となり、保存安定性の良いインキを調製するために用いることができる。

【0033】

脱塩後、遠心分離機やフィルターを用いて、1 μm以上の粗大粒子をさらに取り除いて、分散液を得てもよい。粗大粒子は、沈降しやすく沈降率を増加させ、インクジェットプリンタのインキ噴出ノズルの目詰まりを起こしてしまうおそれがあるからである。

【0034】

本発明の水性インキは、この改質カーボンプラックの分散液を、含有するものである。水性インキは、改質カーボンプラックが含有されているので、鮮明で深

みのある黒で濃く綺麗に印刷することができ、保存安定性がよく、長期間保存しても沈降を生じ難いものである。水性インキ全量に対して、改質カーボンブラックが、0.1～20重量%、好ましくは1～15重量%含有されている。改質カーボンブラックの含有量が0.1重量%未満では印字又は筆記濃度が不十分となる場合があり、また20重量%を超える場合には水性インキの粘度が急激に高くなり、インキの吐出時の安定性が低下する場合がある。

【0035】

また水性インキは、紙で例示される記録媒体へのインキの塗布量が 1 mg/cm^2 であるときの浸透時間が1秒未満となる浸透性を有していてもよい。塗布量が 1 mg/cm^2 での浸透時間が1秒未満であるインキとは、具体的には、例えば 360 dpi （ドット/インチ） $\times 360\text{ dpi}$ の面積に 50 ng の水性インキを塗布した場合に、印刷面を触ってもインキで汚れなくなるまでの時間が1秒未満である水性インキを指す。

【0036】

インキにこのような浸透性を持たせるために、水溶液の表面張力が小さくなる水溶性有機溶剤や界面活性剤のような浸透促進剤が、記録媒体に応じて適量インキに添加される。これにより、記録媒体に対するインキの濡れ性が向上する結果、インキの浸透性が高まる。

【0037】

水溶性有機溶剤は、例えばエタノール、プロパノール等の低級アルコール；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のカルピトール類；1, 2-ヘキサンジオール、1, 2-オクタンジオール等の1, 2-アルキルジオール類が挙げられる。中でも、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールブチルエーテル系の水溶性有機溶剤は、特に優れた浸透性を与えるのでより好ましい。

【0038】

また界面活性剤は、例えば脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類等のアニオ

ン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤；カチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤等が挙げられる。中でもノニオン性界面活性剤は、低起泡性であるのでより好ましく、アセチレングリコール系ノニオン性界面活性剤は、優れた浸透性を与えるのでなお一層好ましい。

【0039】

これらの浸透促進剤として、水溶性有機溶剤と界面活性剤とを単独または併用して用いてもよい。浸透促進剤は、20℃における水性インキの表面張力が45 mN/m以下、好ましくは40 mN/m以下となるように調整しながら、水性インキに添加されることが好ましい。

【0040】

水性インキには、インクジェット記録に用いた場合にインキを吐出するノズル先端のインキ乾燥防止のために、保湿剤が添加されていてもよい。保湿剤は、水溶性かつ吸湿性の高い材料から選ばれる。具体的には、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールのようなポリオール類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ε-カプロラクタムのようなラクタム類；尿素、チオ尿素、エチレン尿素、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン類のような尿素類；マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトースのような糖類が挙げられる。これらの保湿剤の使用量は、特に限定されないが、一般には0.5～50重量%の範囲である。

【0041】

水性インキには、必要に応じて、定着剤、pH調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤のような添加剤が添加されていてもよい。

【0042】

水性インキは、例えば、改質カーボンブラック濃度5重量%、グリセリン10

重量%、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル10重量%に調製したものである。この水性インキを、 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 塗布した場合、そのインキ層をマクベス濃度計で測定した反射濃度値(OD値)は、少なくとも1.4である。このことは、この水性インキで印刷すると深みのある黒で濃く綺麗な印字や画像が得られることを、示している。

【0043】

この水性インキは、長期安定性が要求されるインキ、例えば、インキ液滴を吐出して記録媒体に付着させるインクジェット記録をするためのインキとして好適に用いられ、また、筆記具用、スタンプ用等のような各種のインキとしても用いられる。この水性インキを筆記用インキ組成物として用いた水性ボールペンは、記録・筆記特性が良好で筆跡ムラのない筆記ができ、更に速記しても文字がかすれることはないものである。

【0044】

本発明の記録方法は、インキを付着させて記録媒体に記録を行うというものである。

【0045】

この記録方法は、水性インキの液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法であってもよい。この方法は、水性インキを微細なノズルより液滴として吐出して、その液滴を記録媒体に付着させる様々な方式で行なわれるものである。

【0046】

その幾つかを説明する。第一に挙げられる方式は、静電吸引方式である。この方式には、ノズルとノズルの前方に置いた加速電極の間に強電界を印加し、ノズルからインキを液滴状で連続的に噴射させ、インキ滴が偏向電極間を飛翔する間に印刷情報信号を偏向電極に与えて記録する方式、あるいはインキ滴を偏向することなく印刷情報信号に対応して噴射させる方式がある。

【0047】

第二の方式は、小型ポンプでインキ液に圧力を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより、強制的にインキ滴を噴射させる方式である。噴

射したインキ滴は噴射と同時に帯電させ、インキ滴が偏向電極間を飛翔する間に印刷情報信号を偏向電極に与えて記録するというものである。

【0048】

第三の方式は、圧電素子を用いる方式であり、インキに圧電素子で圧力と印刷情報信号を同時に加え、インキ滴を噴射・記録させる方式である。

【0049】

第四の方式は、熱エネルギーの作用によりインキを急激に体積膨張させる方式であり、インキを印刷情報信号に従って微小電極で加熱発泡させ、インキ滴を噴射・記録させる方式である。

【0050】

インクジェット記録方法は、いずれの方式で行なわれてもよい。

【0051】

本発明の記録物は、水性インキを用いて記録が行われて得られたものである。この記録物の印刷は、濃度が高く、深みのある黒色であり、綺麗で鮮明である。

【0052】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように本発明の改質カーボンブラック分散液は、簡便に大量に製造することが可能で、分散剤や界面活性剤を用いなくとも、カーボンブラックが水に均質に分散している。この改質カーボンブラックの分散液は、高分子分散剤を必要としないので、分散液の粘度やカーボンブラックの粒径が増大せず、保存性が良好で、長期安定性が要求される水性インキ用として、好適に用られる。

【0053】

改質カーボンブラックの分散液を含む水性インキは、インクジェットプリンタ用として、好適に用られる。このインキは、保存安定性がよく長期間保存しても沈降を生じにくく、品質保持期限が長い。またインクジェットプリンタのインキ噴出ノズルの目詰まりを惹き起こし難い。このインキを用いて印刷すると、印字や画像は、印字濃度が高く、鮮明で深みのある黒色で綺麗である。

【0054】

【実施例】

以下、本発明のカーボンブラック分散液及び水性インキの実施例を詳細に説明する。

実施例1～3は、本発明を適用する改質カーボンブラックの分散液を調製した例を示す。

【0055】**(実施例1)****改質カーボンブラックの分散液Aの調製**

ファーネス法で調製したカーボンブラック原末500g（一次粒子径＝18nm、BET比表面積＝180m²/g、DBP吸油量＝186mL/100g）を、イオン交換水3750gに加え、ディゾルバーで攪拌しながら、50℃まで昇温した。その後、直径0.8mmのジルコニアビーズを用いたサンドミルにより、粉碎しながらこれに、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度＝12%）の水溶液5300gを50～60℃で3.5時間かけて滴下した。引き続きサンドミルにより30分間粉碎し続け、改質カーボンブラックが含まれている反応液を得た。この反応液を400メッシュの金網で濾過し、ジルコニアビーズ及び未反応カーボンブラックと、反応液とを分別した。分別して得た反応液に、水酸化カリウム5%水溶液を加えて、pH＝7.5に調整した。液の電導度が1.5mS/cmになるまで限外濾過膜により、脱塩及び精製を行なった。電気透析装置を用いて液の電導度が1.0mS/cmになるまでさらに脱塩及び精製を行った。その液を、改質カーボンブラックの濃度が17重量%になるまで濃縮した。この濃縮液を、遠心分離機にかけ粗大粒子を取り除き、0.6μmフィルターで濾過した。得られた濾液にイオン交換水を加え、改質カーボンブラックの濃度が15重量%になるまで希釈し、分散させて、改質カーボンブラックの分散液Aを得た。

【0056】**(実施例2)****改質カーボンブラックの分散液Bの調製**

ファーネス法で調製したカーボンブラック原末（一次粒子径＝16nm、BET比表面積＝215m²/g、DBP吸油量＝210mL/100g）500g

を、イオン交換水 3750 g に加え、ディゾルバーで攪拌しながら、50℃まで昇温した。その後、直径 0.8 mm のジルコニアビーズを用いたサンドミルにより、粉碎しながらこれに、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度 = 12%）の水溶液 7000 g を 50～60℃で 3.5 時間かけて滴下した。引き続きサンドミルにより 30 分間粉碎し続け、改質カーボンブラックが含まれている反応液を得た。この反応液を 400 メッシュの金網で濾過し、ジルコニアビーズ及び未反応カーボンブラックと、反応液とを分別した。分別して得た反応液に、水酸化ナトリウム 5% 水溶液を加えて、pH = 7.5 に調整した。液の電導度が 1.5 mS/cm になるまで限外濾過膜により、脱塩及び精製を行なった。電気透析装置を用いて液の電導度が 1.0 mS/cm になるまでさらに脱塩及び精製を行った。その液を、改質カーボンブラックの濃度が 17 重量% になるまで濃縮した。この濃縮液を、遠心分離機にかけ粗大粒子を取り除き、0.6 μm フィルターで濾過した。得られた濾液にイオン交換水を加え、改質カーボンブラックの濃度が 15 重量% になるまで希釈し、分散させて、改質カーボンブラックの分散液 B を得た。

【0057】

（実施例 3）

改質カーボンブラックの分散液 C の調製

ファーネス法で調製したカーボンブラック原末 500 g（一次粒子径 = 17 nm、BET 比表面積 = 200 m²/g、DBP 吸油量 = 185 mL/100 g）を、イオン交換水 3750 g に加え、ディゾルバーで攪拌しながら、50℃まで昇温した。その後、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度 12%）の水溶液 5400 g を 50～60℃で 3.5 時間かけて滴下した。滴下終了直後に直径 3 mm のガラスビーズを加え、50℃で 30 分間攪拌し、改質カーボンブラックが含まれている反応液を得た。この反応液を 400 メッシュの金網で濾過し、ガラスビーズ及び未反応カーボンブラックと、反応液とを分別した。分別して得た反応液に水酸化ナトリウム 5% 水溶液を加えて、pH = 7.5 に調整した。液の電導度が 1.5 mS/cm になるまで限外濾過膜により脱塩及び精製を行なった。電気透析装置を用いて液の電導度が 1.0 mS/cm になるまで脱塩及び精製を行っ

た。その液を、改質カーボンプラックの濃度が17重量%になるまで濃縮した。この濃縮液を、遠心分離機にかけ粗大粒子を取り除き、 $0.6\mu\text{m}$ フィルターで濾過した。得られた濾液にイオン交換水を加え、改質カーボンプラックの濃度が15重量%になるまで希釈し、分散させて、改質カーボンプラックの分散液Cを得た。

【0058】

次に本発明を適用外の改質カーボンプラックの分散液を調製した例を、比較例1～3に示す。

【0059】

(比較例1)

比較分散液Dの調製

カーボンプラック原末（一次粒子径＝20nm、BET比表面積＝124m²/g、DBP吸油量＝165mL/100g）500gを、イオン交換水3750gに加え、ディゾルバーで攪拌しながら、50℃まで昇温した。その後、直径0.8mmのジルコニアビーズを用いたサンドミルにより、粉碎しながらこれに、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度＝12%）の水溶液2250gを50～60℃で3.5時間かけて滴下した。引き続きサンドミルにより30分間粉碎し続け、改質カーボンプラックが含まれている反応液を得た。この反応液を400メッシュの金網で濾過し、ジルコニアビーズ及び未反応カーボンプラックと、反応液とを分別した。分別して得た反応液に、水酸化ナトリウム5%水溶液を加えて、pH＝7.5に調整した。液の電導度が1.5mS/cmになるまで限外濾過膜により、脱塩及び精製を行なった。その液を、改質カーボンプラックの濃度が17重量%になるまで濃縮した。この濃縮液を、遠心分離機にかけ粗大粒子を取り除き、 $0.6\mu\text{m}$ フィルターで濾過した。得られた濾液にイオン交換水を加え、改質カーボンプラックの濃度が15重量%になるまで希釈し、分散させて、改質カーボンプラックの分散液Dを得た。

【0060】

(比較例2)

比較分散液Eの調製

カーボンブラック原末（一次粒子径＝40 nm、BET比表面積＝56 m²/g、DBP吸油量＝122 mL/100 g）500 gを、イオン交換水3750 gに加え、ディゾルバーで攪拌しながら、50℃まで昇温した。その後、直径0.8 mmのジルコニアビーズを用いたサンドミルにより、粉碎しながらこれに、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度＝12%）の水溶液1700 gを50～60℃で3.5時間かけて滴下した。引き続きサンドミルにより30分間粉碎し続け、改質カーボンブラックが含まれている反応液を得た。この反応液を400メッシュの金網で濾過し、ジルコニアビーズ及び未反応カーボンブラックと、反応液とを分別した。分別して得た反応液に水酸化ナトリウム5%水溶液を加えて、pH＝7.5に調整した。液の電導度が1.5 mS/cmになるまで限外濾過膜により、脱塩及び精製を行なった。その液を、改質カーボンブラックの濃度が17重量%になるまで濃縮した。この濃縮液を、遠心分離機にかけ粗大粒子を取り除き、0.6 µmフィルターで濾過した。得られた濾液にイオン交換水を加え、改質カーボンブラックを濃度15重量%になるまで希釈し、分散させて、カーボンブラック分散液Eを得た。

【0061】

（比較例3）

比較分散液Fの調製

カーボンブラック原末（一次粒子径＝19 nm、BET比表面積＝145 m²/g、DBP吸油量＝125 mL/100 g）500 gを、イオン交換水3750 gに加え、ディゾルバーで攪拌しながら、50℃まで昇温した。その後、直径0.8 mmのジルコニアビーズを用いたサンドミルにより、粉碎しながらこれに、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度＝12%）4500 gの水溶液を50～60℃で3.5時間かけて滴下した。引き続きサンドミルにより30分間粉碎し続け、改質カーボンブラックが含まれている反応液を得た。この反応液を400メッシュ金網で濾過し、ジルコニアビーズ及び未反応カーボンブラックと、反応液とを分別した。分別して得た反応液に水酸化ナトリウム5%水溶液を加えpH＝7.5に調整した後、限外濾過膜で電導度が1.5 mS/cmになるまで脱塩及び精製を行なった。その液を、改質カーボンブラックの濃度が17重量%にな

るまで濃縮した。この濃縮液を、遠心分離機にかけ粗大粒子を取り除き、 $0.6\ \mu\text{m}$ フィルターで濾過を行った。得られた濾液にイオン交換水を加え、改質カーボンブラックの濃度が15重量%になるまで希釈し、分散させて、カーボンブラック分散液Fを得た。

【0062】

(比較例4)

比較分散液Gの調製

カーボンブラック原末（一次粒子径=19 nm、BET比表面積=153 m²/g、DBP吸油量=130 mL/100 g）500 gを、イオン交換水375 gに加え、ディゾルバーで攪拌しながら、50℃まで昇温した。その後、直径0.8 mmのジルコニアビーズを用いたサンドミルにより、粉碎しながらこれに、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度=12%）5500 gの水溶液を50～60℃で3.5時間かけて滴下した。引き続きサンドミルにより30分間粉碎し続け、改質カーボンブラックが含まれている反応液を得た。この反応液を400メッシュ金網で濾過し、ジルコニアビーズ及び未反応カーボンブラックと、反応液とを分別した。分別して得た反応液に水酸化ナトリウム5%水溶液を加えpH=7.5に調整した後、限外濾過膜で電導度が1.5 mS/cmになるまで脱塩及び精製を行なった。その液を、改質カーボンブラックの濃度が17重量%になるまで濃縮した。この濃縮液を、遠心分離機にかけ粗大粒子を取り除き、 $0.6\ \mu\text{m}$ フィルターで濾過を行った。得られた濾液にイオン交換水を加え、改質カーボンブラックの濃度が15重量%になるまで希釈し、分散させて、カーボンブラック分散液Gを得た。

【0063】

上記実施例1～3の分散液A～Cと、比較例1～4の分散液D～Gを以下のようにして物性評価を行なった。

【0064】

(改質カーボンブラックのラクトン基及びカルボキシル基存在量の測定)

得られた改質カーボンブラックを60℃ 15時間乾燥し、そのカーボンブラックを用い、熱分解ガスクロマト装置HP 5890A（ヒューレットパカード社

製の商品名)を使用して、358℃でラクトン基、650℃でカルボキシル基が夫々分解して生じるCO₂を測定した。測定値からカーボンブラックのラクトン基及びカルボキシル基存在量を換算した。

【0065】

(改質カーボンブラックの電導度の測定方法)

上記の方法で乾燥して得られた改質カーボンブラック2.5gにイオン交換水47.5gを加え超音波を5分間照射した。その後5分間攪拌し電導度を測定した。

【0066】

(改質カーボンブラック平均粒子径の測定)

0.065重量%の改質カーボンブラック濃度に調整した水溶液について、粒度分析計MICROTRAC 9340-UPA (マイクロトラック社製の商品名)を用い、平均粒子径を測定した。

【0067】

その評価結果を表1に示す。

【0068】

【表 1】

表 1

実 施 例		1	2	3	
カーボンブラック 原末	ラクトン基存在量 ($\mu\text{mol/g}$)	35	41	51	
	$\frac{\text{ラクトン基}}{\text{カルボキシル基}}$	0.75	0.77	0.71	
改質 カーボンブラック	ラクトン基存在量 ($\mu\text{mol/g}$)	737	711	648	
	カルボキシル基存在量 ($\mu\text{mol/g}$)	742	710	717	
	$\frac{\text{ラクトン基}}{\text{カルボキシル基}}$	0.99	1.00	0.90	
	平均粒子径 (nm)	175	240	173	
	電導度 (mS/cm)	0.48	0.52	0.45	
比 較 例		1	2	3	4
カーボンブラック 原末	ラクトン基存在量 ($\mu\text{mol/g}$)	18	16	20	10
	$\frac{\text{ラクトン基}}{\text{カルボキシル基}}$	0.48	0.59	0.60	0.43
改質 カーボンブラック	ラクトン基存在量 ($\mu\text{mol/g}$)	210	160	420	255
	カルボキシル基存在量 ($\mu\text{mol/g}$)	350	280	670	780
	$\frac{\text{ラクトン基}}{\text{カルボキシル基}}$	0.60	0.62	0.63	0.33
	平均粒子径 (nm)	205	280	170	185
	電導度 (mS/cm)	0.78	0.92	1.02	0.95

【0069】

(70℃放置の長期保存試験)

実施例 1～3 で得られた分散液 A～C と比較例 1～4 で得られた分散液 D～G

を用い 70℃、5 週間放置における粘度と平均粒子径についてその変化率を測定する長期保存試験を行なった。

【0070】

(a) 70℃、5 週間放置前後の分散液の粘度変化率の測定

改質カーボンブラックの濃度を 15 重量%に調整した分散液と、それを 70℃で 5 週間放置した後の分散液とについて、E 型粘度計 RE550L (東機産業社製の商品名) を用い、夫々の粘度の測定をして、その変化率を算出した。

【数 2】

$$\text{粘度変化率 (\%)} = \frac{\text{放置後の分散液の粘度} - \text{放置前の分散液の粘度}}{\text{放置前の分散液の粘度}} \times 100$$

【0071】

(b) 70℃、5 週間放置前後のカーボンブラックの平均粒子径変化率の測定

70℃で 5 週間放置前と放置後の分散液を用い前記の方法で、夫々の平均粒子径を測定し、その変化率を算出した。

【数 3】

$$\text{平均粒子径変化率 (\%)} = \frac{\text{放置後の平均粒子径} - \text{放置前の平均粒子径}}{\text{放置前の平均粒子径}} \times 100$$

【0072】

その評価結果を表 2 に示す。

【0073】

【表 2】

表 2

実 施 例	1	2	3
70℃ 5 週間放置後の粘度 変化率(%)	-5.9	3.4	6.2
70℃ 5 週間放置後の平均粒子径 変化率(%)	2.9	-4.2	4.6

比 較 例	1	2	3	4
70℃ 5 週間放置後の粘度 変化率(%)	90.0	84.2	29.0	48.0
70℃ 5 週間放置後の平均粒子径 変化率(%)	26.8	23.2	16.6	20.3

【0074】

表2から明らかなように、実施例の改質カーボンブラックを用いたカーボンブラック分散液は安定であるが、本発明の適用外の改質カーボンブラックを用いたカーボンブラック分散液は、長期保存安定性に問題があった。

【0075】

実施例4～9及び比較例5～8は、カーボンブラック分散液A～Gを用い、表3に示すとおり、インキ組成（ α 組成と β 組成）の水性インキを製造した例を示す。

【0076】

(1)水性インキ組成： α 組成の調製

カーボンブラック分散液の23.3gに、イオン交換水32.7g、グリセリン7g、及びジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル7gを加えて攪拌した。これをポリテトラフルオロエチレン製で孔径5 μ mのメンブランフィルター（ミリポア社製の商品名）により濾過し、水性インキを調製した。

【0077】

(2)水性インキ組成： β 組成の調製

カーボンブラック分散液の32.7gに、イオン交換水26.8g、グリセリン

ン 7 g、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 2. 1 g、オルフィン E 1010（日信化学工業社製の商品名） 0. 7 g、及びトリエタノールアミン 0. 7 g を加えて攪拌した。これをポリテトラフルオロエチレン製で孔径 5 μ m のメンブランフィルター（ミリポア社製の商品名）により濾過し、水性インキを調製した。

【0078】

上記実施例 4～9 及び比較例 5～8 の水性インキとについて、以下のようにして物性評価を行なった。

【0079】

（水性インキの沈降率の測定方法）

α 組成液 30 g を沈降管に封入し、11000 G の重力加速度で 10 分間遠心分離処理を行なった。その上澄み液 4 g を精秤し、1 L メスフラスコで希釈した。ついでこの希釈液を 5 mL ホールピペットに量り取り、100 mL メスフラスコで希釈した。この液の 500 nm 波長における吸光度 W1 を測定した。同様に遠心処理前の調製液を希釈したときの吸光度 W0 を測定し、

【数 4】

$$\text{沈降率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{吸光度値} W1}{\text{吸光度値} W0} \right) \times 100$$

の計算式により沈降率を算出した。

【0080】

（水性インキの放置後の沈降の有無の観察）

水性インキ 50 g を室温で半年間放置後、目視で観察し、沈降の有無を判定した。

【0081】

（水性インキによる印刷物の反射濃度値）

得られた水性インキをインクジェット記録装置 EM-900C（セイコーエプソン社製の商品名）に充填し、インキの塗布量が 1 mg/cm² となるように調節して、中性普通紙であるゼロックス P（富士ゼロックス社製の商品名）に、

印刷した。印刷物を乾燥後、マクベス濃度計TR-927（コールモーゲン社製の商品名）により、反射濃度値（OD値）を測定した。

【0082】

その評価結果を表3に示す。

【0083】

【表3】

表 3

インキ組成	実 施 例	4	5	6	
α 組成	カーボンブラック分散液	A	B	C	
	沈降率 (%)	23	25	21	
	放置後の沈降の有無	沈降せず	沈降せず	沈降せず	
	印刷物のOD値	1.48	1.49	1.46	
インキ組成	比 較 例	5	6	7	8
α 組成	カーボンブラック分散液	D	E	F	G
	沈降率 (%)	70	97	50	60
	放置後の沈降の有無	沈降あり	沈降あり	沈降あり	沈降あり
	印刷物のOD値	1.34	1.35	1.37	1.37
インキ組成	実 施 例	7	8	9	
β 組成	カーボンブラック分散液	A	B	C	
	放置後の沈降の有無	沈降せず	沈降せず	沈降せず	
	印刷物のOD値	1.42	1.41	1.40	

【0084】

表3から明らかなように、実施例の改質カーボンプラックを用いて調製した水性インキは、カーボンプラックが長期間、沈降せず、印刷すると深みのある黒となった。また本発明の適用外の改質カーボンプラックを用いて調製した水性インキは、カーボンプラックが沈降したり、長期保存安定性に問題があったりした。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

インクジェットプリンタ印刷や筆記具等に使用され、沈降率が低くて目詰まりし難く、粘度やカーボンブラックの粒径が増大せず、長期間安定して保存でき、かつ深みのある黒で印字濃度の高い印刷をする水性インキ、及びそれを調製するために用いられる改質カーボンブラックの分散液を提供する。

【解決手段】

カーボンブラック原末を酸化処理して得た改質カーボンブラックが分散している液であって、該改質カーボンブラックは表面に、カルボキシル基と、その0.8～1.1倍のモル比であって該改質カーボンブラックの重量当たりのモル数で $500\mu\text{mol/g}$ 以上のラクトン基とを、有している。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-117995
受付番号	50300674492
書類名	特許願
担当官	西村 明夫 2206
作成日	平成 15 年 7 月 22 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002369
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
【氏名又は名称】	セイコーエプソン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	000103895
【住所又は居所】	大阪府大阪市旭区新森 1 丁目 7 番 1 4 号
【氏名又は名称】	オリエント化学工業株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100088306
【住所又は居所】	東京都千代田区九段南 3 丁目 7 番 1 4 号 千代田 Kビル 2 階
【氏名又は名称】	小宮 良雄

【代理人】

【識別番号】	100126343
【住所又は居所】	東京都千代田区九段南 3 丁目 7 番 1 4 号 千代田 Kビル 2 階 篠原・小宮国際特許事務所
【氏名又は名称】	大西 浩之

特願 2003-117995

出願人履歴情報

識別番号

[000002369]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1990年 8月20日
新規登録
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
セイコーエプソン株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 1 7 9 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 0 3 8 9 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号

氏 名

オリエント化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.